

AT PATENTSCHRIFT

(11) Nr.

(Bei der Anmeldung sind nur die eingerahmten Felder auszufüllen - bitte fett umrandete Felder unbedingt ausfüllen!)

(73)	Patentinhaber: SOLUTIA AUSTRIA GMBH Werndorf (St)
(54)	Titel: Wasserverdünnbare Öle
(61)	Zusatz zu Patent Nr.
(66)	Umwandlung von GM /
(62)	gesonderte Anmeldung aus (Teilung): A
(30)	Priorität(en):
(72)	Erfinder:

(22) (21) Anmeldetag, Aktenzeichen: **2002 07 19, A** /

(60) Abhängigkeit:

(42) Beginn der Patentdauer:

Längste mögliche Dauer:

(45) Ausgabetag:

(56) Entgegenhaltungen, die für die Beurteilung der Patentierbarkeit in Betracht gezogen wurden:

Wasserverdünnbare Öle

5 Die Erfindung betrifft wasserverdünnbare Öle.

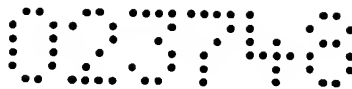
Wasserverdünnbare Öle sind aus dem Stand der Technik bereits bekannt. Sie werden hergestellt durch Umsetzung von Ölen, die durchschnittlich mindestens eine olefinische Doppelbindung im Molekül enthalten, mit Maleinsäureanhydrid. Die Anhydridgruppen werden durch Reaktion mit
10 Wasser oder Alkoholen zur Dicarbonsäure oder zum Halbester geöffnet, nach Neutralisieren mit basischen Verbindungen lassen sich die Umsetzungsprodukte in Wasser zu stabilen Dispersionen dispergieren.

Ein Nachteil dieser bekannten Produkte ist, daß diese nur zu Dispersionen mit begrenztem
15 Ölgehalt führen. Die Dispersionen lassen sich als Zumischkomponente in wäßrigen Harzen verwenden, um den Glanz der damit hergestellten Beschichtungen zu verbessern. Ein weiterer Nachteil dieser Produkte ist, daß beim Vermischen derartig hergestellter Dispersionen mit wasserverdünnten Acrylharzen oder Dispersionen anderer Harze häufig Entmischung zu beobachten ist. Dies begrenzt die technische Brauchbarkeit und Einsatzmöglichkeit derartiger
20 Dispersionen.

Es besteht daher die Aufgabe, wasserverdünnbare Öle bereitzustellen, die eine verbesserte Verträglichkeit mit Dispersionen anderer wasserverdünnter Harze aufweisen und zu Dispersionen mit höheren Ölgehalten führen.
25

Die Aufgabe wird gelöst durch Umsetzungsprodukte ABC von Ölen A mit cyclischen, olefinisch ungesättigten Anhydriden B und organischen Säuren C, die zusätzlich Gruppen enthalten, die mit einem cyclischen Säureanhydrid unter Ringöffnung und Addition reagieren.

30 Die Erfindung betrifft daher wasserverdünnbare Öle ABC, enthaltend Bausteine abgeleitet von Ölen A mit im Mittel mindestens einer olefinischen Doppelbindung pro Molekül, cyclischen olefinisch ungesättigten Anhydriden B und organischen Säuren C, die mindestens eine



Säuregruppe und mindestens eine weitere Gruppe aufweisen, die mit einem cyclischen Säureanhydrid unter Ringöffnung und Addition reagiert.

5 Unter wasserverdünnbar wird hier ein Stoff verstanden, der beim Verdünnen mit Wasser nicht spontan makroskopisch entmischt.

Die Erfindung betrifft weiter ein Verfahren zur Herstellung der Produkte ABC, indem zunächst Öle A mit den cyclischen olefinisch ungesättigten Anhydriden B umgesetzt werden. Die Anhydridgruppen werden dann in der zweiten Stufe durch Reaktion mit den Säuren C verbraucht, wobei eine direkt an der Kohlenstoffkette des Öls gebundene Säuregruppe sowie eine weitere entstehen, wobei die letztere durch den als Spacer wirkenden Rest der funktionellen Säure C einen größeren Abstand von der Kohlenstoffkette aufweist. Es wird angenommen, daß durch diesen sterischen Unterschied die bessere Wasserverträglichkeit bewirkt wird.

15 Es ist ebenfalls möglich, in der ersten Stufe durch Umsetzung der Säure C mit dem cyclischen Anhydrid B ein Zwischenprodukt BC zu erzeugen, das dann mit dem Öl A umgesetzt werden kann. Es ist weiter möglich, die Reaktion durch Umsetzung aller Komponenten gemeinsam vorzunehmen.

20 Die Öle A enthalten im Mittel mindestens eine olefinische Doppelbindung pro Molekül. Es lassen sich sowohl natürliche Öle (Ester von Glycerin mit Fettsäuren) als auch synthetische Öle einsetzen, die durch Oligomerisation oder Polymerisation von bevorzugt mehrfach ungesättigten Olefinen gewonnen werden können. Geeignete Öle sind insbesondere trocknende und halbtrocknende Öle, beispielsweise vegetabile Öle wie Leinöl, Sojaöl, Rapsöl, Rüböl, 25 Baumwollsaatöl, Erdnußöl, Tallöl, Sonnenblumenöl, Safloröl, Jojobaöl, tierische Öle wie Walöl und Fischöl, und synthetische Öle wie Polybutadienöl oder andere Öle auf Basis von α,ω -Diolefinen sowie Öle aus Mischpolymeren von α,ω -Diolefinen und Monoolefinen. Besonders bevorzugt werden Öle mit einer Jodzahl von mindestens 90 g/g, insbesondere von 100 bis 200 g/g.

Als cyclische ungesättigte Anhydride **B** sind insbesondere Maleinsäureanhydrid, Citraconsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Dodecenylbernsteinsäureanhydrid und Tetrahydrophthalsäureanhydrid geeignet. Besonders bevorzugt ist Maleinsäureanhydrid.

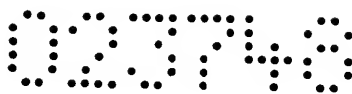
- 5 Als Säuren **C** kommen organische Säuren mit mindestens einer Säuregruppe und mindestens einer gegenüber Säureanhydriden unter Ringöffnung und Addition reaktiven Gruppe in Frage. Bevorzugt ist die Säuregruppe ausgewählt aus Carboxylgruppen, Phosphorsäuregruppen und Sulfonsäuregruppen. Die reaktiven Gruppen können Hydroxyl-, Amino- und Mercaptangruppen sein. Besonders bevorzugt werden aliphatische Hydroxycarbonsäuren mit 2 bis 20
- 10 Kohlenstoffatomen. Es ist auch möglich, epoxidierte Säuren einzusetzen, sofern eine stöchiometrisch ausreichende Menge an Wasser zugegen ist. Bevorzugt sind Hydroxysäuren wie Glykolsäure, Milchsäure, γ -Hydroxybuttersäure, δ -Hydroxyvaleriansäure, ϵ -Hydroxycapronsäure sowie Polyhydroxysäuren wie Dimethylolpropionsäure, Weinsäure und Traubensäure. Als Aminosäuren kommen zum Beispiel β -Alanin, γ -Aminobuttersäure, δ -Aminovaleriansäure und ϵ -
- 15 Aminocapronsäure in Frage. Geeignete Mercaptosäuren sind Mercaptoessigsäure, 3-Mercaptopropionsäure, 2-Mercaptoäthansulfonsäure, 3-Mercapto-1-propansulfonsäure, 2,3-Dimercapto-1-propansulfonsäure, Mercaptobernsteinsäure, 2,3-Dimercaptobernsteinsäure und Mercaptobrenztraubensäure,
- 20 Unter den Phosphonsäuren sind 3-Aminopropylphosphonsäure und 2-Aminoäthylphosphonsäure zu nennen.

Ebenfalls verwendbar sind die stärker sauren Sulfonsäuren, insbesondere 4-Amino-1-naphthalinsulfonsäure, 4-Amino-3-hydroxy-1-naphthalinsulfonsäure, Aminomethansulfonsäure,

25 4-Hydroxy-1-naphthalinsulfonsäure und 3-Amino-1-propansulfonsäure.

Die Erfindung betrifft schließlich auch die Verwendung der wasserverdünnbaren Öle als Zusatz zu wässrigen Dispersionen anderer Harze sowie die so hergestellten wasserverdünnbaren Bindemittel, die die wasserverdünnbaren Öle **ABC** enthalten. Die erfindungsgemäßen

30 wasserverdünnbaren Öle lassen sich besonders vorteilhaft als Zusatz zu wässrigen Acrylharzen oder Polyurethanharz-Dispersionen einsetzen, wobei das Massenverhältnis von Öl zu Harz von



1:19 bis zu 1: 4 betragen kann. Ein besonderer Vorteil derartiger Mischungen ist, daß sich das Trocknungsverhalten des Mischbindemittels durch die Mischung auf den betreffenden Anwendungszweck genau abstimmen läßt.

- 5 Unter wäßrigen Acrylharzen werden hier wäßrige Dispersionen von Copolymerisaten verstanden, die mindestens einen Massenanteil von 20 % an Bausteinen abgeleitet von Acryl- oder Methacrylverbindungen enthalten. Solche Acryl- oder Methacrylverbindungen sind bevorzugt Ester der Acryl- oder Methacrylsäure mit aliphatischen, bevorzugt ein- oder zweiwertigen, Alkoholen mit 1 bzw. 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, die Nitrile dieser Säuren und die Säuren selbst. Als weitere Bestandteile weisen die Copolymerisate insbesondere von den Monomeren Styrol, Vinyltoluol, Vinylchlorid, Vinylestern wie Vinylacetat, Vinylpropionat oder Vinylestern der Versatic-Säuren abgeleitete Bausteine auf.

- 15 Wäßrige Polyurethanharz-Dispersionen sind bekannt und weisen Bausteine auf abgeleitet von Polyhydroxypolyäthern, Polyhydroxypolyestern, Polyhydroxypolycarbonaten, multifunktionellen Isocyanaten, gegebenenfalls von niedermolekularen Polyolen und von Polyhydroxyverbindungen, die sterisch abgeschirmte Säuregruppen aufweisen, wie zum Beispiel Dimethylolpropionsäure, die nach mindestens teilweiser Neutralisation die erforderliche Hydrophilie des Harzes bewirken.

- 20 Derartige Mischbindemittel, die neben den wasserverdünnbaren Ölen noch mindestens ein weiteres wasserverdünnbares Bindemittel insbesondere ausgewählt aus Acrylatcopolymerisaten und Polyurethanen enthalten, sind insbesondere zur Herstellung von wasserverdünnbaren Lacken für die Lackierung von Holz, Papieren, Karton und Metallen geeignet, insbesondere werden sie bei der Lackierung von Holz eingesetzt.

- 25 Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung. Dabei sind Konzentrationsangaben in “%” Massenanteile des gelösten Stoffes in der Lösung (Masse des gelösten Stoffes, dividiert durch die Masse der Lösung).



Beispiele

Beispiel 1: Synthese eines maleinierten säuremodifizierten Öls

5 880 g Leinöl (1 mol) wurden mit 220 g (2,25 mol) Maleinsäureanhydrid bei 210 °C bis zur vollendeten Adduktbildung umgesetzt. nach Abkühlen der Reaktionsmasse auf 95 °C wurden 235 g Milchsäure (80 %ige Lösung in Wasser, 2,25 mol) zugegeben. Bei 100 °C wurden unter vermindertem Druck ca. 50 g Wasser abdestilliert.

10 Beispiel 2: Synthese eines maleinierten Öls (Vergleich)

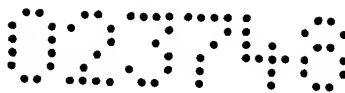
Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch wurde an Stelle der Milchsäure Wasser (10 % Überschuß über die stöchiometrische Menge) zur Ringöffnung der Maleinsäureanhydridgruppen verwendet.

15 Beispiel 3: Verträglichkeitstest

Die Öle aus Beispiel 1 und 2 wurden mit einer handelsüblichen Acrylat-Dispersion (Basis Styrol und Acrylsäureester, Festkörper-Massenanteil ca. 50 %, Viskosität gemäß ISO 2555 bei 23 °C, Spindel 2: ca. 900 mPa·s, pH 8,5, ®Mowilith LDM 6621) im Massenverhältnis (jeweils bezogen auf Festkörper-Anteil) von 1:9 gemischt. Die Mischungen wurden bei 40 °C gelagert. Während die Mischung enthaltend das Öl aus Beispiel 2 bereits nach einer Stunde entmischt war, blieb die Mischung mit dem Öl aus Beispiel 1 über 8 Wochen (Abbruch der Beobachtungszeit) stabil.

25 Beispiel 4: Herstellung von wasserverdünnbaren Lacken

Das modifizierte Öl aus Beispiel 1 wurde mit der im Beispiel 3 beschriebenen Dispersion zu einem Bindemittel abgemischt, mit den weiteren Zusätzen gemäß der Rezeptur wurde der Lack 2 formuliert. Dazu wurde die Bindemittelmischung vorgelegt, anschließend wurde die Pigmentpaste und die Additive langsam und portionsweise in der angegebenen Reihenfolge eingerührt. Dann wurde mit Wasser auf die gewünschte Viskosität von 200 mPa·s (gemessen nach ASTM-D 4287-



88, der sog. "high shear" Methode, bei 23 °C und 10 000 s⁻¹) eingestellt. Als Vergleich (Lack 1) wurde die unmodifizierte Dispersion verwendet (dieselbe Rezeptur, jedoch ohne Ölzusatz). Durch Zusatz von 25 %iger wäßriger Ammoniaklösung wurde der pH-Wert auf 8,5 eingestellt.

5 Rezeptur für 100 g des Lacks:

51,70 g @Mowilith LDM 6621

7,40 g Modifiziertes Öl aus Beispiel 1

10 27,30 g Pigmentpaste *)

0,20 g wäßrige Ammoniaklösung (25 g NH₃ in 100 g Lösung)

0,20 g @Additol VXW 6386 (Entschäumer, Solutia Austria GmbH)

1,50 g @Mowilith VDM 7000 (Rheologieadditiv, Acrylatverdicker, Clariant AG)

0,20 g @BYK 346 (Untergrundbenetzungsmittel, Byk Chemie)

15 2,50 g Propylenglykol

9,00 voll entsalztes Wasser

* Zusammensetzung für 100 g der Pigmentpaste:

20 24,8 g voll entsalztes Wasser

2,9 g @Additol VXW 6200 (Dispergiermittel, Solutia Austria GmbH)

0,7 g @AMP 90 (2-Amino-2-methyl-1-propanol, Angus Chemie)

0,7 g @Agitan 295 (Entschäumer auf Mineralöl-Basis, Münzing Chemie GmbH)

25 70,9 g Titandioxidpigment (@Kronos 2310, Kronos Titan GmbH)

Die Stoffe wurden in der angegebenen Reihenfolge vermischt und anschließend ca. 40 min. in einer Perlmühle dispergiert

30

Dabei ergaben sich die folgenden Meßwerte für die Lacke:

Lackfestkörper (Festkörper-Massenanteil) :	ca. 47%
Lackviskosität, ASTM D 4287-88, 10 000 s ⁻¹ bei 23 °C:	ca. 200 mPa·s
Klebfreizeit, 152 µm Aufziehsplatt:	ca. 30 min
Flammpunkt, DIN EN 22 719:	> 100 °C

5

Beispiel 5: Herstellen und Prüfen von Beschichtungen

10

Die Lacke 1 und 2 wurden auf Glasplatten aufgetragen (Aufziehsplatt 150 µm) und nach Lufttrocknung von ca. 24 Stunden bei Raumtemperatur (23 °C) unter anderem auf Glanz und Glanzschleier beurteilt. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 1 zusammengestellt:

	Glanz (Meßwinkel 20°)	Glanzschleier (Wertebereich 10 - 500)
	DIN 67530	ASTM E 430
Lack 1	65	170
Lack 2	80	150

15

Aus den Meßwerten ist deutlich die Verbesserung des Glanzes und die Verminderung des Schleiers zu erkennen, die durch den Zusatz des erfindungsgemäß modifizierten Öls erreicht wird.

Patentansprüche

1. Wasserverdünnbare Öle **ABC**, enthaltend Bausteine abgeleitet von Ölen **A** mit im Mittel
5 mindestens einer olefinischen Doppelbindung pro Molekül, cyclischen olefinisch ungesättigten
Anhydriden **B** und organischen Säuren **C**, die mindestens eine Säuregruppe und mindestens
eine weitere Gruppe aufweisen, die mit einem cyclischen Säureanhydrid unter Ringöffnung und
Addition reagiert.
- 10 2. Wasserverdünnbare Öle **ABC** nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Öle
A ausgewählt sind aus trocknenden und halbtrocknenden Ölen mit einer Jodzahl von
mindestens 90 g/g.
- 15 3. Wasserverdünnbare Öle **ABC** nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die
cyclischen olefinisch ungesättigten Anhydride **B** ausgewählt sind aus Maleinsäureanhydrid,
Citraconsäureanhydrid und Itaconsäureanhydrid, Dodecenylnbernsteinsäureanhydrid und
Tetrahydrophthalsäureanhydrid.
- 20 4. Wasserverdünnbare Öle **ABC** nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die
organischen Säuren **C** ausgewählt aus organischen Carbon-, Sulfon- und Phosphonsäuren, die
jeweils mindestens eine weitere reaktive Gruppe enthalten ausgewählt aus Hhydroxyl-, Amino-
und Mercaptan-Gruppen.
- 25 5. Wasserverdünnbare Öle **ABC** nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die
organischen Säuren **C** ausgewählt sind aus aliphatischen Hydroxycarbonsäuren mit 2 bis 20
Kohlenstoffatomen.
- 30 6. Verfahren zur Herstellung von wasserverdünnbaren Ölen **ABC** durch Umsetzung von
trocknenden oder halbtrocknenden Ölen **A** mit im Mittel mindestens einer Doppelbindung pro
Molekül mit cyclischen olefinisch ungesättigten Anhydriden **B** und organischen Säuren **C**, die
mindestens eine Säuregruppe und Gruppe aufweisen, die mit einem cyclischen Säureanhydrid
unter Ringöffnung und Addition reagieren.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß zuerst die Öle A mit den Säureanhydriden B umgesetzt werden, und dies Reaktionsprodukt mit der Säure C umgesetzt wird.
- 5 8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß zunächst die Säuren C mit dem Anhydrid B zu einem Addukt BC umgesetzt werden, das im zweiten Schritt mit dem Öl A reagiert wird.
9. Wasserverdünnbare Bindemittel für Lacke, enthaltend die wasserverdünnbaren Öle ABC
10 gemäß Anspruch 1.
10. Wasserverdünnbare Lacke, enthaltend die wasserverdünnbaren Öle ABC gemäß Anspruch 1 und mindestens ein weiteres Bindemittel ausgewählt aus wäßrigen Dispersionen von Acrylatcopolymerisaten und von Polyurethanen.

15

O-O-O-O-O

Zusammenfassung

Wasserverdünnbare Öle ABC, enthaltend Bausteine abgeleitet von Ölen A mit im Mittel
5 mindestens einer olefinischen Doppelbindung pro Molekül, cyclischen olefinisch ungesättigten
Anhydriden B und organischen Säuren C, die mindestens eine Säuregruppe und mindestens eine
weitere Gruppe aufweisen, die mit einem cyclischen Säureanhydrid unter Ringöffnung und
Addition reagiert, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Zusatz zu wäßrigen
Harzen und Dispersionen

10

O-O-O-O-O

15



ÖSTERREICHISCHES PATENTAMT

A-1200 Wien, Dresdner Straße 87

Kanzleigebühr € 12,00

Gebührenfrei

gem. § 14, TP 1. Abs. 3

Geb. Ges. 1957 idgF.

Aktenzeichen **A 1101/2002**

Das Österreichische Patentamt bestätigt, dass

**die Firma SOLUTIA AUSTRIA GMBH
in A-8402 Werndorf, Bundesstraße 175
(Steiermark),**

am **19. Juli 2002** eine Patentanmeldung betreffend

"Wasserverdünnbare Öle",

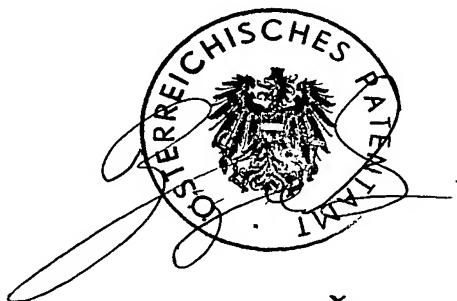
überreicht hat und dass die beigeheftete Beschreibung mit der ursprünglichen, zugleich mit dieser Patentanmeldung überreichten Beschreibung übereinstimmt.

Österreichisches Patentamt

Wien, am 12. Mai 2003

Der Präsident:

i. A.



K. BRUNŽAK